

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61093133
PUBLICATION DATE : 12-05-86

APPLICATION DATE : 12-10-84
APPLICATION NUMBER : 59213668

APPLICANT : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC;

INVENTOR : NINOMIYA AKIYUKI;

INT.CL. : C07C 31/18 C07C 29/86

TITLE : METHOD OF RECOVERING POLYHYDRIC ALCOHOL

ABSTRACT : PURPOSE: To extract polyhydric alcohols with butylaldehyde as an extractant, from a reaction product solution containing a formate and the polyhydric alcohols prepared by a reaction between the butylaldehyde and formaldehyde.

CONSTITUTION: A butylaldehyde is reacted with formaldehyde in the presence of water and an alkali (earth) metal hydroxide, and neutralized to give a neutralized reaction product containing polyhydric alcohols (neopentyl glycol and trimethylolpropane) corresponding to the formate and the butylaldehyde, and the reaction product is extracted with the butylaldehyde to recover the polyhydric alcohols. A volume of an extractant is preferably 0.5-3 times as much as the reaction product solution to be extracted, the extractant may be used once or dividedly (the latter is preferable).

USE: A raw material for chemical syntheses and a raw material for synthetic resin.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-093133
(43)Date of publication of application : 12.05.1986

(51)Int.CI. C07C 31/18
C07C 29/86

(21)Application number : 59-213668 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
(22)Date of filing : 12.10.1984 (72)Inventor : NINOMIYA AKIYUKI

(54) METHOD OF RECOVERING POLYHYDRIC ALCOHOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To extract polyhydric alcohols with butylaldehyde as an extractant, from a reaction product solution containing a formate and the polyhydric alcohols prepared by a reaction between the butylaldehyde and formaldehyde.

CONSTITUTION: A butylaldehyde is reacted with formaldehyde in the presence of water and an alkali (earth) metal hydroxide, and neutralized to give a neutralized reaction product containing polyhydric alcohols (neopentyl glycol and trimethylolpropane) corresponding to the formate and the butylaldehyde, and the reaction product is extracted with the butylaldehyde to recover the polyhydric alcohols. A volume of an extractant is preferably 0.5W3 times as much as the reaction product solution to be extracted, the extractant may be used once or dividedly (the latter is preferable).

USE: A raw material for chemical syntheses and a raw material for synthetic resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-93133

⑥Int.Cl.⁴
C 07 C 31/18
29/86

識別記号 庁内整理番号
7457-4H

⑩公開 昭和61年(1986)5月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑪発明の名称 多価アルコールの回収法

⑪特願 昭59-213668
⑪出願 昭59(1984)10月12日

⑫発明者 二宮 喜之 倉敷市水島海岸通3-10 三菱瓦斯化学株式会社水島工場
内

⑪出願人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑪代理人 弁理士 小堀 貞文

明細書

1. 発明の名称

多価アルコールの回収法

2. 特許請求の範囲

ブチルアルデヒド類とホルムアルデヒドとを、
水およびアルカリ金属水酸化物またはアルカリ
土金属水酸化物の存在下で反応させたのち中和
して得られた少くともぎ酸塩と該ブチルアルデ
ヒド類に対応する多価アルコールとを含有する
中和反応生成液からの該多価アルコールの回収
法において、該ブチルアルデヒド類を抽剤とし
て該多価アルコールを溶媒抽出することを特徴
とする多価アルコールの回収法

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は多価アルコールの回収法に関わり、
さらに詳細には、ブチルアルデヒド類とホルム
アルデヒドから得られた多価アルコールである
ネオペンチルグリコール(2,2-ジメチルグ

リコール(1,3)以下NPGと記す)
またはトリメチロールプロパン(以下TMP
と記す)を回収する方法に係わる。

NPGおよびTMPは多くの特異な性質を有
する化合物であつて、線状ポリエステル、アル
キツド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびポ
リカーボネートなどのポリエステル系ポリマー、
ポリエステルイソシアナート、線状ポリウレタ
ンなどのウレタン系ポリマーならびに有機エス
テル、無機エステルなどの誘導体と広範な用途
に使用されている工業上極めて有用な化合物で
ある。

〔従来の技術〕

従来、TMPおよびNPGの工業的回収法の
1つとして溶媒抽出法があるが、そのときの抽
剤としては、メチレンクロライド、トリクロル
エチレン、石油エーテル、ジエチルエーテル、
ベンゼン、トルエン、バラキシレンおよびn-
ノナン、炭素数4~12のケトン類ならびに炭
素数5~10のエーテル(たとえばNPGにつ

特開昭61- 93133(2)

いては特公昭43-26283号公報)などが公知である。

メチレンクロライド、トリクロロエチレン、ベンゼンおよびトルエンなどを使用した場合には、中和反応生成液中の堿酸塩濃度が高くなるとこれらの溶媒とこの中和反応生成液との混合液は静置しても懸濁状態あるいは三層になり、また、抽出液相に抽出された目的物質の量によって抽出層と抽残層との間で層の逆転が起こるなど工業的実施において、特に連続抽出における抽剤として使用するには不適当であつた。

また、石油エーテルは目的物質の溶解性が小さく、ジエチルエーテルは沸点があまりにも低過ぎ常温下でも大気中への逸散が大きく堿酸塩の溶解性が大きいこと等の欠点を有し、どちらも実用に適しなかつた。

炭素数4～12のケトン類は中和反応生成液中の堿酸塩濃度の如何にかかわらず、層の逆転などを起こさないという点では良好な抽出溶剤であるが、本発明の目的とする多価アルコール

の合成反応時に副反応生成物として副生された着色物質をも溶解する。従つて、これらのケトン類を抽出溶剤として使用して高純度の、特に不飽和ポリエステル用の多価アルコールを得るためにには、目的とする多価アルコールを含有する中和反応生成液中に、着色物質が実質的に含まれていないこと、抽出液から着色物質の除去、または抽出液から溶剤を除去したあと再結晶するか、または段数の大きい蒸留塔を使用して念入に精留を行うなどの精製が必要であつた。

また、公害防止の観点から連続化製造プロセスではクローズドシステムで行なうことが好ましいが、炭素数4～12のケトン類がNPG生成の反応系にわずかでも混入してくると特にハーゼン色数の小さな熱安定性良好の不飽和ポリエステル製造用に好適な多価アルコールが得られないことから前記ケトン類の循環使用は好ましくなく、クローズドシステム化の障害となつていた。

また5～10のエーテル類は爆発などの危険

性の高い過酸化物に変化し易いこと、また溶解度があまり大きくななどの欠点を有し、これまた実用には適さない。

〔問題点を解決するための手段、作用〕

本発明はかかる欠点を解消し、高い回収率で、かつ高品質の多価アルコールを工業的に有利に回収する方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、ブチルアルデヒド類とホルムアルデヒドとを水およびアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土金属水酸化物の存在下で反応させたのち中和して得られた少くとも堿酸塩と該ブチルアルデヒド類に対応する多価アルコールとを含有する中和反応生成液からの該多価アルコールの回収法において、該ブチルアルデヒド類を抽剤として該多価アルコールを溶媒抽出することを特徴とする多価アルコールの回収法である。

本発明の回収法を適用しうる中和反応生成液は、少くとも堿酸塩と原料ブチルアルデヒド類に対応する多価アルコールを含有していればよ

く、多価アルコール生成反応条件などについては特に制限はない。

本発明でのブチルアルデヒド類とは、ノルマルブチルアルデヒド(以下nBAと記す)またはイソブチルアルデヒド(以下iBAと記す)であり、これらの原料ブチルアルデヒド類から常法によつて対応する多価アルコール—nBAからはTMP、iBAからはNPG—を含有する反応生成液が得られる。

すなわち、nBAまたはiBAと、これに対して化学量論量乃至僅かに過剰量のホルムアルデヒドと、水ならびにたとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物またはたとえば水酸化カルシウムおよび水酸化バリウムなどのアルカリ土金属水酸化物の存在下で反応させて目的とするTMPまたはNPGが得られる。

なお、ホルムアルデヒドおよび水として通常はホルムアルデヒド水溶液が使用され、ホルムアルデヒド濃度には特に制限はないが、通常は

特開昭61- 93133(3)

NPG 製造用には 37 ~ 43 % 程度、 TMP 製造用には 10 ~ 20 % 程度とされる。前者としてはホルマリンが好ましく、後者としては水に稀釈されたホルマリンが好ましい。

このようにして得られた反応生成液は常法の如く酸を使用して中和して中和反応生成液となして抽出に付される。この中和に使用される酸としてぎ酸が好ましい。

NPG 製造時には、中和反応生成液がそのまま抽出に付される。また、 TMP 製造時には、中和反応生成液がそのまま、好ましくは濃縮して（濃縮された反応生成液を以下では濃縮反応生成液と記す）たとえば水のような低沸点成分を除去して抽出に付される。

本発明で使用される抽剤として、原料ブチルアルデヒド類と同じブチルアルデヒド類が使用される。すなわち、原料ブチルアルデヒド類として nBA を使用したときには抽剤としては nBA が、また原料ブチルアルデヒドとして iBA を使用したときには抽剤としては iBA がそ

する必要はなく、通常は常圧において行なわれる。またたとえば塩素などのイナートガスの雰囲気中で無酸素状態で行なうことが好ましい。

抽出温度は抽剤の沸点より低くければよいが、通常は 5 ~ 55 ℃、好ましくは 15 ~ 45 ℃とされる。実用上は、特に加熱、冷却することなしに、常温乃至室温で行なわれる。

抽出操作は回分式、半連続式、連続式のいずれの方式でも行なうことができる。連続式多段向流接触法により行なうのが工業的に特に有利である。

抽出装置はそれ自体公知の、あるいはその改良されたどのような装置をも使用することができます。

このようにして得られた抽出液から抽剤を除去し、次いで精留により精製するか、または抽出液を抽出液量に対して 0.02 ~ 0.1 倍量の水で 2 ~ 3 回くり返して洗浄した後、抽剤を除去することにより本発明の目的とする多価ア

ルコールが結晶として得られる。

抽剤のブチルアルデヒド類は、通常はその品質および純度などが原料ブチルアルデヒド類の品質および純度などと同等のものが使用されるが、異なる品質および純度などのアルデヒド類を使用することもできる。

抽剤量は、抽出方式、抽出装置の型式、種類などによつて異なるが、一般に中和反応生成液量または濃縮反応生成液量の 0.5 ~ 3 倍量（容積）程度とされる。なお、抽剤の前記の使用量の全量を 1 回で使用してもよく、分割して使用し抽出をくり返してもよい。実用上は、後者が好ましい。後者の場合には 3 ~ 7 回くり返すことが実用上好ましく、このときには 1 回目の抽出での抽剤量は 2 回目以降の各回の抽剤量よりも多くすることが好ましい。また、 2 回目以降の各回の抽剤量は各回ともほぼ等量であつてよく、回を重ねるに従つて少くしてもよい。

抽出操作は常圧、減圧あるいは加圧下のいずれにおいても行なわれるが、特に減圧、加圧と

ルコールが結晶として得られる。

このようにして得られた多価アルコールは純度が高く、着色していなくまた着色性物質を実質的に含有しない高品質のもので、そのまま合成化学原料および合成樹脂原料などとして好適に使用することができる。たとえば、この多価アルコールと無水フタル酸および/または無水マレイン酸とを反応させて得られた不飽和ポリエステル樹脂は殆ど着色しなかつた。

〔実施例〕

次に実施例について本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例において「%」は「重量%」を意味する。

実施例 1

内容積 28 の反応缶に、ホルムアルデヒド濃度 40.3 % のホルマリン 476.1 g を仕込み、温度 40 ℃に昇温した後、このホルマリン中に十分に搅拌しながら、純度 99.0 % の

特開昭61- 93133(4)

iBA 236.8g と水酸化ナトリウム濃度 48.0% の水酸ナトリウム水溶液 263.7g [REDACTED] とを同時に一定速度で 50 分かけて加えた。この間、反応温度は 58 ℃まで上昇した。更にこの温度で 45 分間反応をつづけた。

反応後、10% の水酸水溶液 23.4g を加えて中和し中和反応生成液 1,000g (比重 1.12) を得た。この中和反応生成液中の NPG および水酸ナトリウムの含有率は各々 32.5%、24.2% であった。この中和反応生成液中からの NPG の抽出に際し、まず 500ml の iBA を加え 3.5 ℃にて密閉器密閉気下で振とう搅拌して 1 回目の抽出を行なつた。次いで静置して抽出液 (上層) と抽残液層 (下層) とに分離した。しかるのちこの抽出残液 (551ml) に 200ml の iBA を加え、前記同様に処理を行ない NPG の抽出を行なつた。この抽出を 4 回繰返した後抽残液中に溶存する NPG をガスクロマトグラフィー法によつて定量した

ところ 0.1% 以下の量であつた。

このようにして得られた計 5 回分の抽出液の全量は 1,620ml であつた。

次にこの抽出液全量に対して 1/10 量の水を加え充分に搅拌しながら、なお、微量溶存している水酸ナトリウムを除去した。

この水洗操作を 3 回くり返した。

水洗後の抽出液から、減圧下で iBA を回収し、また製品として塩残留分 310g を得た。これは回収率 95.4% に相当する。

得られた製品 NPG の品質分析をしたところ第 1 表に示す通り高品質であつた。

実施例 2

実施例 1 と同様にして得られた抽出液を、水洗のかわりに減圧下で iBA を回収し、更に統一真空蒸留を行ない沸点 128.5 ~ 130.5 ℃ / 40mmHg の留分として NPG を 307g を得た。これは回収率 94.5% に相当する。

得られた製品 NPG の品質分析をしたところ第 1 表に示す通り高品質であつた。

実施例 3

ガラス管製 (抽出塔径 50mm、抽出塔全長 1,300mm、下部分離室 300ml、上部分離室 1,200ml、隔壁段数 40、回転板 40) からなる連続抽出装置に、実施例 1 と同様にして得られた中和反応生成液 (NPG 32.5%、水酸ナトリウム 24.2%) を 3.5 ℃ / Hr の速度で連続的に管中央部より供給した。

一方、管底部より抽剤 iBA を 3.08 / Hr、更に塔頂部より水 0.28 / Hr を供給し、向流接触させた。

このとき、外部ヴァケット式コンデンサーからの加温で抽出塔の温度を 30 ~ 35 ℃に保ち、また回転数 500 ppm 一定で行なつた。

運転開始後 2.5 時間の後、系は完全に平衡に達し、以降一定組成の抽出液、および抽残液を得た。

抽残液中に溶存する NPG をガスクロマトグラフィー法によつて定量したところ 0.25%

であつた。

また抽出液中に溶存する水酸ナトリウムを定量したところ 5 ppm であつた。

この 24 時間分の抽出液を実施例 2 同様にして蒸留精製を行ない NPG 29.8kg を得た。これは回収率 97.5% に相当する。

得られた製品 NPG の品質分析をしたところ第 1 表に示す通り高品質であつた。

比較例 1

抽剤として iBA の代りにメチルイソブチルケトン (以下 MIBK と記す) を用いたほかは実施例 1 と同様にして、NPG 308g を得た。これは回収率 94.8% に相当する。

得られた製品 NPG の品質分析をしたところ第 1 表に示す通り低品質のものであつた。

この原因を調べた結果、1) 抽出および次の水洗で十分に水酸ナトリウムが除去されていなかつたこと (2800 ppm / 抽出液)、2) 次の MIBK の回収の際、この水酸ナトリウムの影響によつて NPG の一部が熱分解を起してい

特開昭61- 93133(5)

ることが判明した。

比較例 2

抽出液中のぎ酸ナトリウムを十分除去(30 ppm 以下)にするためMIBKおよび水洗水の使用量を次のように増量したほかは実施例1と同様にして行つた。

すなわち実施例1と同様な中和反応生成液 1000gに1回目の抽出操作として800ml のMIBKを加えて抽出を行なつた。次回から 300mlのMIBKを抽残液相(下層)に加えて抽出を行なつた。

この抽出を7回繰返した。

こゝに得られた 3 回分の抽出液の全量は 3.8

29回であった。
抽出液中に溶解する
次に亜鉛ナトリウムを十分に除去するためこ
の抽出液全量に対して $1/10$ 量の水を加え
て水洗した。
存する。

この水洗操作を5回くり返した。水洗浄後の抽出液から、減圧下でMIBKを回収し、製品として塩酸留分275gを得た。これは回収率

項目	異常例	1	2	3	比較例1	比較例2
複数色(APHA)	10	10	10	20	15	
総点(て) 総計	129.8	130.4	130.1	115.5	129.1	
エストル分(%) ネオベンツルヒドロキシビペラートとして	0.61	0.25	0.32	1.82	0.70	
アルデヒド分(%) ヒドロキシヒアルアルデヒドとして	0.04	0.02	0.02	0.94	0.05	
酸分(%) 亜酸として	0.01	0.01	0.01	0.51	0.04	
水分(%)	0.15	0.11	0.12	0.88	0.30	
*) フタル酸樹脂(淡黄色)	1	1	1	5	2	

*) अमरकृष्णन IIS K 1510 K 12

实施例 4

内容積 2 8 の反応缶に水で稀釈したホルムアルデヒド濃度 1 2. 0 % のホルマリン稀釈液 7 4 2. 3 g を仕込み温度 4 0 ℃ に昇温した後、このホルムアルデヒド水溶液中に十分に搅拌しながら純度 9 9. 2 % の n B A 7 1. 2 g と水酸化ナトリウム濃度 4 8. 0 % の水酸ナトリウム水溶液 6 4. 0 g を同時に一定速度で 3 5 分かけて加えた。この間、反応温度は 6 0 ℃ まで上昇した。更にこの温度で 3.0 分間反応をつづけた。

反応後、10%のぎ酸水溶液 7.2gを加えて中和した。

次いで、この中和反応生成液を減圧(300mmHg)下で単蒸留法で濃縮し水などの低沸点成分 613.8g を除去した。

この濃縮反応生成液 290.0 g (比重 1.21) 中の TMP および亜酸ナトリウムの含有率は各々 42.3%、22.0% であった。

この液相反応生成液に1回目の抽出操作とし

特開昭61- 93133(6)

て150mlのnBAを加え35℃にてN₂雰囲気下で振とう搅拌し1回目の抽出操作を行なつた。

次いで、静置して抽出液層（上層）を分離した。その抽出残液（195ml）に50mlのnBAを加え、前記と同様に抽出を行ないTMPの回収抽出を行なつた。この抽出を4回繰返した後、抽出液中に溶存するTMPをガスクロマトグラフィー法によつて定量したところその量は0.1%以下であつた。

このようにして得られた計5回分の抽出液の全量は478mlであつた。

次いで微益溶存している亜酸ナトリウムを除去するために、この抽出液全量に対して1/10の水を加えて、充分に搅拌した。この水洗操作を2回くり返して行なつた。

水洗後の抽出液から、減圧下でnBAを回収し、更に統いて真空薄膜蒸留を行ないTMP
[これは回収率94.8%に相当する。]
116.7gを得た。

得られた製品TMPの品質分析をしたところ

能である。また抽出液の水洗浄後の分離下層液でさえも、他の抽剤では必要とされる抽剤の除去をすることなく、そのまま反応系に戻しても何等悪影響を与えることなく循環再使用が可能であり、クローズドシステム化を可能ならしめる。

このように本発明により多価アルコール製造工程は簡略化され、かつコストの低下が可能となり、しかも公害防止の立場からも、工業的には極めて有利な方法である。

第2表に示す通り高品質であつた。

第2表

外観	純白結晶
融点(℃)	58.9
酸分(%)	0.001
水分(%)	0.01
灰分(%)	0.001
フタル酸 樹脂着色度	1

〔本発明の効果〕

本発明によれば、回収された多価アルコールは純度が高く、着色物質および着色性物質が実質的に含まれず、合成化学原料および合成樹脂原料として好適に使用される。

また、本発明では目的とする多価アルコールを抽出液から容易に回収することができ、また多価アルコールの回収率は極めて高い。

さらに、抽剤は、原料ブチルアルデヒドと同じアルデヒドであるので、反応系へ戻しても当然に反応に悪影響を与えないでの循環使用が可

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 長野和吉

代理人 小堀貞文